

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ ИЗ ТАНТАЛА НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

М.А.Захарова

Руководитель – к.ф.-м.н. М.Г. Остапенко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук, Россия

tibiboreth@gmail.com

В работе исследованы состояния фаз, сформировавшихся в покрытиях из тантала на поверхности никелида титана до и после обработки импульсными электронными пучками. Выявлено, что после осаждения тантала наблюдаются рефлексы α -Та и β -Та фаз с преобладанием первой. Между покрытием и основой формируется слой, состоящий из фазы с ОЦК структурой на основе Та-О. Обработка электронным пучком приводит к формированию слоя толщиной ~ 500 нм, состоящего, преимущественно, из тантала, без четко выраженных границ раздела между покрытием и материалом основы.

При использовании сплавов в медицине к ним предъявляются повышенные требования к коррозионной стойкости и биосовместимости. Кроме того, важнейшим свойством имплантата при проведении эндоскопических операций является его рентгеноконтрастность. Одним из наиболее привлекательных материалов для медицины является тантал [1]. Однако, в некоторых случаях его применение ограничивается его физико-механическими свойствами. Для решения некоторых задач в медицине используют не цельные конструкции из тантала, а осаждают его в виде покрытий на поверхность металлов и сплавов. Одним из таких сплавов является никелид титана, т.к. он является материалом, проявляющим уникальные физико-механические свойства, такие как эффект памяти формы и сверхэластичность [2].

При осаждении тантала на поверхность металлических сплавов в покрытии возможно образование двух фаз, имеющих объемно-центрированную кубическую α -Та и тетрагональную β -Та структуры и обладающих различными физико-механическими свойствами [3]. При формировании покрытий на поверхности никелида титана необходимо учесть, что рельеф поверхности может изменяться в результате структурных мартенситных превращений, поэтому следует уделять особое внимание адгезионной прочности покрытий и способам ее повышения. Для решения

данных задач может быть использован комплексный подход, который состоит из нанесения покрытия с последующей его обработкой низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком [4].

Таким образом, целью данной работы является изучение закономерностей формирования структурных состояний фаз, сформировавшихся в покрытиях из тантала на поверхности никелида титана, их изменение после обработки импульсными электронными пучками.

Материалы и методы исследования. Сплав для исследований ($\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{50.5}$) был выплавлен в электродуговой печи (с шестикратным переплавом слитка) из иодидного титана и никеля марки НО. Слиток гомогенизировали при $T=1273\text{ K}$ в течении 6 часов и затем охлаждали с печью. При комнатной температуре исходные образцы сплава (далее – образцы TiNi) характеризовались двухфазным состоянием: ($\sim 95\text{ об.}\% \text{ B2} + \sim 5\text{ об.}\% \text{ Ti}_2\text{Ni}$). Параметр решётки фазы B2 (с ОЦК–структурой, упорядоченной по типу CsCl, пространственная группа $\text{Im}\bar{3}\text{m}$) составлял $a_{\text{B2}}^0 = 3.0132 \pm 0.0005\text{ \AA}$. Температура начала прямого мартенситного превращения $\text{B2} \rightarrow \text{B19'}$ составила $M_H = 290\text{ K}$. Магнетронное осаждение проводили на установке КВАНТ-М. Послойный анализ элементного состава образцов TiNi с покрытиями, а также распределение химических элементов по глубине от поверхности образца проводили методом электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) на приборе «Шхуна-2» (ЦКП НИИЯФ, г. Томск). Согласно данным ЭОС толщина покрытий составила $\sim 400\text{ нм}$ (далее – 400 Ta/TiNi). Электронно-пучковую обработку поверхности образцов никелида титана проводили с использованием импульсного (длительность импульса $\tau = 150\text{ мкс}$) воздействия низкоэнергетическим сильноточным ($I = 70\text{ A}$) электронным пучком (НСЭП) в режиме поверхностного плавления в условиях высокого вакуума ($\sim 10^{-6}\text{ Па}$) с безмасляной откачкой. Образцы подвергали 5-кратному воздействию с постоянным значением плотности энергии в пучке электронов $E = 15\text{ Дж/см}^2$.

Рентгеноструктурные исследования (РСА) до и после электронно-пучковых воздействий проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия, ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, г. Томск) в Co-K_α излучении с Fe-фильтром. Для анализа фазового состава, структуры в поверхностных и более глубоких слоях использовали симметричные (Брэгга-Брентано) и асимметричные схемы съемок. Условия съемок подробно описаны в [5].

Результаты и обсуждение.

1. Фазовый анализ. Анализ дифракционных картин, полученных в симметричной схеме съемок для образцов TiNi без покрытий, с покрытием из тантала до и после обработки электронным пучком показал, что для исходного образца TiNi присутствуют только рефлексы от двух фаз – B2 (TiNi) и Ti_2Ni . После осаждения покрытий не наблюдается рентгеновских линий Ti_2Ni фазы, а новые рефлексы отвечают объемно-центрированной

кубической α -Та и тетрагональной β -Та фазам, с преобладанием α -Та фазы (~65 об.%). Расшифровка дифрактограмм образцов с покрытиями после модификации электронными пучками показала, что кроме рефлексов от В2, α -Та и β -Та фаз появляются дополнительные рефлексы, соответствующие мартенситной фазе В19' с моноклинной структурой. Качественная оценка относительного объемного содержания В19' выявила, что после обработки доля мартенситной фазы составила ~10 об.%. Появление мартенситной фазы на дифракционных картинах образцов Та/TiNi после обработки НСЭП может быть обусловлено несколькими факторами, например, изменением химического состава сплава TiNi в области переплава (растворение покрытия) и/или остаточными внутренними напряжениями в зоне облучения и под ней.

Для того, чтобы оценить структурно-фазовые состояния в покрытиях из тантала и в приповерхностной зоне образцов TiNi под покрытием рентгеновские исследования всех образцов были проведены с использованием асимметричных схем съемок при углах скольжения $\alpha_i = \{3, 6, 12\}$ град. Выявлено, что в образцах до и после облучения на рентгеновских дифракционных картинах интенсивность рефлексов фаз α -Та и β -Та увеличивается, а В2 фазы уменьшается при изменении угла α от 12° до 3° (то есть с уменьшением толщины анализируемого слоя). При наименьшем угле скольжения $\alpha = 3^\circ$ почти весь анализируемый слой составляет материал покрытия. Это означает, что покрытия из Та толщиной $h \approx 400$ нм значительно повышают рентгеноконтрастность никелида титана.

II. Структурные состояния фаз на основе тантала в покрытиях и переходных слоях. Выявлено, что прецизионное значение параметра решетки фазы α -Та в симметричной съемке рентгеновских съемок в образце 400Та/TiNi после обработки электронным пучком уменьшилось. Анализ значений параметров решеток фазы β -Та до и после обработки показал, что параметры решеток практически не изменяются.

На рис. 1 а, с приведены значения параметра решетки фазы α -Та ($a_{\alpha\text{-Ta}}$) в образцах 400Та/TiNi до (а) и после обработки НСЭП (в), соответствующие толщине анализируемого слоя (h) при симметричной и асимметричной геометрии рентгеновских съемок под углами скольжения $\alpha = 3^\circ, 6^\circ, 12^\circ$. Установлено, что до обработки НСЭП в поверхностных слоях образцов 400Та/TiNi (рис.1, а), толщинами от ~140 нм до ~300 нм, значения параметра решетки фазы α -Та ($a_{\alpha\text{-Ta}}$) меньше эталонного [6] и растут с увеличением угла скольжения или, соответственно, толщины анализируемого слоя. Анализ зависимостей $a_{Ta}(h)$ и распределения по глубине концентрационных профилей основных компонентов материалов покрытия и основы, полученных методом ЭОС (рис. 1, б), выявил, что увеличение параметра решетки a_{Ta} происходит с одновременным увеличением концентрации атомов углерода и кислорода, которое наблюдается, преимущественно, в промежуточном слое между покрытием и основой из TiNi.

Сопоставление параметров решеток $a_{\alpha\text{-Ta}}$ с зависимостями параметров решеток α -Тафазы от концентрации растворенного элемента в системе Та-О [7] показало, что значения параметра решетки, полученные путем симметричной схемы съемок, соответствуют двухкомпонентной фазе Та-О с ОЦК-структурой с концентрацией кислорода $C_O \sim 13$ ат.%. Можно предположить, что увеличенное значение параметра решетки α -Та фазы в образце 400Та/TiNi связано с большой концентрацией кислорода в переходном слое. Наличие кислорода и углерода в переходных слоях образцов с покрытиями может уменьшить адгезионную прочность покрытий.

После обработки электронным пучком образцов с покрытиями, (рис.1, в) наблюдается практически линейная зависимость параметров решеток α -Та фазы $a_{Ta}(h)$ от глубины анализируемого слоя, что согласуется с данными ЭОС. Согласно данным ЭОС (рис.1, г) в результате НСЭП образцов с покрытиями Та/TiNi на поверхности никелида титана сформировался практически однородный слой, состоящий преимущественно из тантала без четко выраженных границ раздела между покрытием и материалом основы из никелида титана.

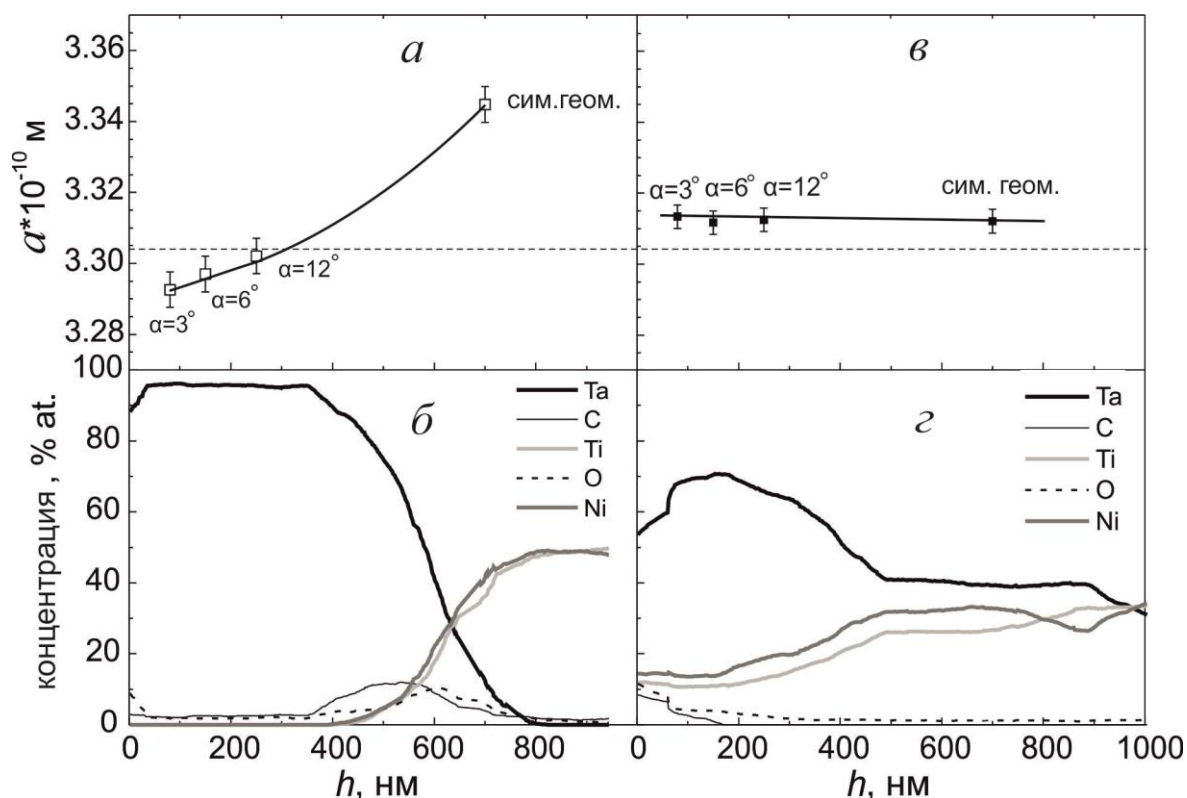


Рис.1. (*a*, *в*) – Изменение параметра решетки фазы α -Та ($a_{\alpha\text{-Ta}}$) в зависимости от толщины анализируемого слоя (h) и геометрии рентгеновских съемок для образцов до 400Та/TiNi (*в*) и после (400Та/TiNi)^{e15} (*г*) электронно-пучковой обработки. (*б*, *г*) – ЭОС-профили распределения концентрации элементов Та, Ti, Ni, C и O по глубине от поверхности образца для образцов до 400Та/TiNi (*a*) и после (400Та/TiNi)^{e15} (*б*) электронно-пучковой обработки.

Кроме того, частичное растворение покрытия в никелиде титана могло привести к легированию его поверхностных слоев танталом. Это должно приводить к сдвигу температурных интервалов прямого и обратного мартенситных превращений на 30–50 градусов выше, чем в сплаве $Ti_{49.5}Ni_{50.5}$ [8]. Следовательно, как в области существования фазы $B2^{поверх}$, так и в прилежащем слое при температуре исследования $T_{ком}=293\text{ К}$ должна наблюдаться мартенситная фаза со структурой $B19'$. Действительно это наблюдается в образце $Ta/TiNi$, обработанном НСЭП.

III. Заключение. Анализ дифракционных картин в образцах с покрытиями из тантала показал, что после осаждения тантала на поверхность никелида титана наблюдаются рефлексы кубической α -Ta и тетрагональной β -Ta фаз, с преобладанием α -Ta фазы (~65 об.%). Модификация образцов с покрытиями электронными пучками при плотности энергии в пучке электронов $E=15\text{ Дж/см}^2$ приводит формированию в поверхностном слое фазы со структурой мартенсита $B19'$. Наличие мартенситной фазы $B19'$ в поверхностном слое никелида титана может способствовать увеличению пластичности этих слоев.

Из характера изменения значений параметра решетки фазы α -Ta, следует, что в результате осаждения между покрытием из тантала и основой из никелида титана формируется слой, состоящий из фазы с ОЦК структурой на основе Ta-O с концентрацией в ней кислорода $C_O \approx 13\text{ ат.}\%$. Наличие кислорода и углерода в переходных слоях образцов $TiNi$ с покрытиями из тантала, возможно, является причиной низкой адгезионной прочности и хрупкости покрытий. Модификация электронным пучком данных образцов с покрытиями приводит к формированию поверхностного слоя, состоящего, преимущественно, из тантала без четко выраженных границ раздела между покрытием и основой. Отсутствие четко выраженных границ между покрытием и основой должно привести к увеличению адгезионных свойств покрытия.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы (проект № III.23.2.1) и при финансовой поддержке стипендиального фонда Президента Российской Федерации (СП-236.2012.4).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Zardiackas L.D., Kraay M.J., Freese H.L. Titanium, Niobium, Zirconium, and Tantalum for Medical and Surgical Applications. – ASTM, 2005. – 265 pp.
2. Zhao T., Yang R., Zhong C., Li Y., Xiang Y. Effective inhibition of nickel release by tantalum-implanted $TiNi$ alloy and its cyto-compatibility evaluation in vitro. // J Mater Sci, 2011. - 2529–2535 p.

3. Navid, A.A. Nanostructured alpha and beta tantalum formation—Relationship between plasma parameters and microstructure / A.A. Navid, A.M. Hodge // *Materials Science and Engineering A*, 2012. – V. 536 – 49– 56.
- 4.K. Zhang, J. Zou, T. Grosdidier, C. Dong, Microstructure and property modifications of an AISI H13 (4Cr5MoSiV) steel induced by pulsed electron beam treatment, *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 28 (2010) 1349–1355.
- 5.Meisner L.L., Lotkov A.A., Ostapenko M. G., Gudimova E.Yu. XRD study of residual elastic stress and microstructure of near-surface layers in nickel-titanium alloy irradiated with low-energy high-current electron beams // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol. 280 – 398-404
6. ICDD (International Centre for Diffraction Data) Database, (2002).
7. Milillo F.F., Potter D.I. Interstitial ordering and precipitation in dilute Ta-O alloys at 100 to 270 // *Metallurgical transactions A*. – 1978 – V. 9A. – P. 283-290.
8. Ma J. L. Effects of tantalum addition on transformation behavior of $(\text{Ni}_{51}\text{Ti}_{49})_{1-x}\text{Ta}_x$ and $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-y}\text{Ta}_y$ shape memory alloys// *Materials Science and Technology*, 2000. – V. 167. – P. 16-719.